

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-205270

(43)Date of publication of application : 05.08.1997

(51)Int.Cl.

H05K 3/20

(21)Application number : 08-031426 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 24.01.1996 (72)Inventor : TAKAYANAGI TAKASHI

SHIGYO MASAJI

TANAKA MAKOTO

ODA TOSHIHIRO

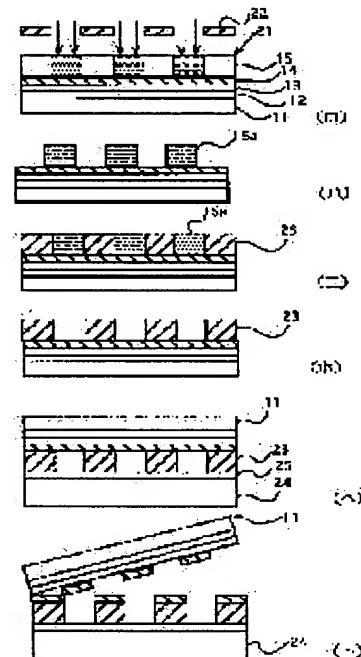
KOBAYASHI YASUNORI

## (54) METHOD FOR FORMING METAL PATTERN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for forming a metal pattern with improved working efficiency and economy and high surface smoothness by improving a method for forming the metal pattern by the transfer method.

SOLUTION: A photo-sensitive sheet 21 is prepared, where a ground layer 12 for electroless plating in which a particle of metal or metal compound is dispersed on a swelling water-based resin, an electroless plating layer 14, and a photoresist layer 15 are formed in this order on the surface of a plastic film 11. A photo resist layer 15 of the photo-sensitive sheet 21 is exposed in a pattern and then is developed, thus forming a resist pattern 15a on the electroless plating layer 14. Then, an electrolytic plating layer 23 is formed on the exposed surface of the electroless plating layer 14 at a region where no resist exists, a resist pattern is eliminated, and the plating layer 23 is transferred onto a substrate 24. Then, by successively performing a process for peeling off the plastic film 11, a metal pattern is formed on the substrate.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection][Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-205270

(43)公開日 平成9年(1997)8月5日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 3/20		7511-4E	H 0 5 K 3/20	B

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平8-31426

(22)出願日 平成8年(1996)1月24日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 高柳 丘

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72)発明者 執行 正路

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72)発明者 田中 誠

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 柳川 泰男

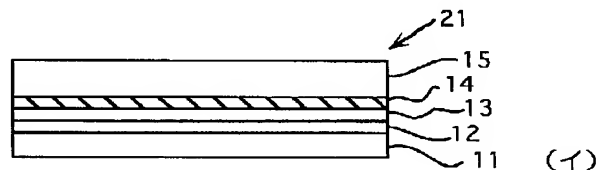
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属パターンの形成方法

(57)【要約】

【課題】 転写法による金属パターンの形成方法を改良し、作業性や経済性に優れ、表面の平滑性の高い金属パターンを形成する方法を提供すること。

【解決手段】 プラスチックフィルムの表面に、膨潤性の水性樹脂層に金属もしくは金属化合物の微粒子が分散されてなる無電解めっき用下地層、無電解めっき層、そしてフォトレジスト層がこの順に形成された感光性シートを用意し、この感光性シートのフォトレジスト層をパターン状に露光させ、次いで現像することにより、無電解めっき層の上にレジストパターンを形成させる工程；レジスト不存在領域の無電解めっき層露出表面上に電解めっき層を形成する工程；レジストパターンを除去する工程；めっき層を基板上に転写する工程；そしてプラスチックフィルムを剥がし取る工程を順次行なうことにより基板上に金属パターンを形成させる方法。



**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** プラスチックフィルムの表面に、膨潤性の水性樹脂に金属または金属化合物の微粒子が分散されてなる無電解めっき用下地層、無電解めっき層、そしてフォトリソ層がこの順に形成されてなる感光性シートを用意し、この感光性シートのフォトリソ層をパターン状に露光させ次いで現像することにより、無電解めっき層の上にレジストパターンを形成させる工程；レジスト不在領域の無電解めっき層露出表面上に電解めっき層を形成する工程；レジストパターンを除去する工程；めっき層を基板上に転写する工程；そしてプラスチックフィルムを剥がし取る工程を順次行なうことにより基板上に金属パターンを形成させる方法。

**【請求項2】** 基板上に形成された金属パターンの表面をエッチング処理して、めっき層の表面を平滑化する工程を更に含む請求項1に記載の金属パターンの形成方法。

**【請求項3】** 感光性シートの無電解めっき用下地層と無電解めっき層とが一体化されていて、それらの境界が明確でなく、無電解めっき層部分の金属相が無電解めっき用下地層部分にまで無電解めっき層部分よりも疎な状態で侵入している請求項1に記載の金属パターンの形成方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は、新規な感光性シートを用いる金属パターンの形成方法に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** 近年、電子機器の小型化、軽量化が進み、プリント配線基板などの金属配線の高密度化や多層化への要求が高くなりつつある。例えば、プリント配線基板の製法としては、パネルめっき法やパターンめっき法に代表されるエッチングを利用するサブトラクティブ法あるいはフルアディティブ法に代表されるアディティブ法が知られている。この内、サブトラクティブ法は、銅等の金属の配線をエッチングにより形成する必要があるが、エッチング法では、サイドエッチ等が発生するため、配線の断面が台形になる傾向があり、高度に微細化された金属配線の形成には適していないという問題がある。更に、エッチング法では金属の利用効率が悪く、また生成する多量のエッチング廃液の処理が問題となる。

**【0003】** これに対して、アディティブ法は、基板上にフォトリソを用いて形成した配線ネガパターン（配線パターンに対応するネガパターン）の領域に無電解めっきにより、選択的に銅などの金属を析出させて配線パターンを生成させる方法である。この方法は、サイドエッチの問題があるサブトラクティブ法とは異なり、配線幅の限界が緩和され、従って高密度の配線パターンの形成が可能となるという利点がある。また、エッチング処理を行わないため、エッチング処理廃液の処理の

問題もなくなり、さらに金属の利用効率も高くなる。しかしながら、無電解めっきによる配線パターンの形成は時間がかかり、生産効率が良くないという問題が発生する。また配線基板に無電解めっきを施すためには、脱脂、酸処理、めっき用触媒付与、基板表面の活性化など複雑な前処理が必要となる。このため、この無電解めっきを利用する方法に代る方法として、表面に導電性を有する支持体を用い、その表面上にフォトリソで、配線ネガパターンを形成させ、次にレジスト不存在領域に電解めっき法により銅などの金属の層を形成し、これを絶縁基板に転写することによりプリント配線基板を製造する転写法が開発されている。この転写法では、エッチングに起因する前記の問題点がなく、また金属層の形成に要する時間が短いため、従って、短い時間で高密度の配線パターンを製造することができるとの利点がある。

**【0004】** 上記の転写法は、たとえば、特開昭63-187695号公報に記載されている。この公報に記載の転写法は、ステンレススチールシート等の導電性基材（支持体）の上にレジストパターンを形成し、次いでその導電性基材の露出部に電気めっき層を形成し、最後にレジストパターンと電気めっき層とを一緒に基板上に転写する方法である。また、特開昭63-283886号公報には、導電性膜（例、フィルム表面に離型層を介して真空蒸着やプラズマビームデポジション法などで形成した金属膜層）を有するフィルム表面にレジストパターンを形成し、次いでその導電性膜露出部に電解もしくは電解めっき層を設け、最後にそのめっき層を絶縁性基板に転写する方法が記載されている。

**【0005】** また、特開平2-122691号公報には、金属テープなどの銅めっきが可能な支持体上にフォトリソ層を形成し、このフォトリソ層をフォトリソエッチングしてレジストパターン形成し、そのレジスト除去領域に銅めっきを施し、銅めっき層表面を粗面化し、次にレジストパターンを除去し、銅めっき層を下側にして絶縁性基板上に接着剤を用いて接着し、最後に支持体を除去する方法により絶縁性基板上に金属パターンを形成させる方法が記載されている。

**【0006】** 上記の方法のうち、金属層を最初に形成するための支持体（基材）として金属シートや金属テープを用いる方法は、その金属シートや金属テープなどが高価で重量もあるため、経済性と作業性に劣るという問題がある上に、その金属シートなどの上に形成された金属層を絶縁基板に転写する際に、金属シートなどと金属層との剥離が円滑に進みにくいという欠点もある。また、蒸着法などを利用する金属層の形成は時間がかかり、作業性や経済性に欠けるという問題がある。

**【0007】**

**【発明が解決しようとする課題】** 従って、本発明の主な目的は、転写法を利用する金属パターンの形成方法を改良した新規な金属パターンの形成方法を提供することで

あり、特に、作業性や経済性に優れ、かつ表面の平滑性の高い金属パターンを形成する方法を提供することにある。また、本発明は、プリント配線基板の製造方法に適した転写法を利用する改良された金属パターンの形成方法を提供することも、その目的とする。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、プラスチックフィルムの表面に、膨潤性の水性樹脂層に金属または金属化合物の微粒子が分散されてなる無電解めっき用下地層、無電解めっき層、そしてフォトレジスト層がこの順に形成されてなる感光性シートを用意し、この感光性シートのフォトレジスト層をパターン状に露光させ次いで現像することにより、無電解めっき層の上にレジストパターンを形成させる工程；レジスト不存在領域の無電解めっき層露出表面上に電解めっき層を形成する工程；レジストパターンを除去する工程；電解めっき層を基板上に転写する工程；そしてプラスチックフィルムを剥がし取る工程を順次行なうことによって基板の上に金属パターンを形成させる方法にある。上記の感光性シートは、その無電解めっき用下地層と無電解めっき層とが一体化されていて、それらの境界が明確でなく、無電解めっき層部分の金属相が無電解めっき用下地層部分にまで無電解めっき層部分よりも疎な状態で侵入していることが好ましい。

【0009】また、上記の金属パターンの製造方法においては、基板の上に形成された金属パターンの表面をエッチング処理して、その表面を平滑化する工程を含むことが好ましい。また、上記の金属パターンの形成方法は、プラスチックフィルムの表面に設けられた膨潤性の水性樹脂層に金属もしくは金属化合物の微粒子が分散されてなる無電解めっき用下地層の上に無電解めっき層そしてフォトレジスト層がこの順に形成された構成を有する感光性シートを用いて実施されるが、その感光性シートの膨潤性の水性樹脂層は、架橋された水性樹脂層であることが望ましく、また、この膨潤性の水性樹脂層とプラスチックフィルム表面との間には接着性樹脂からなる下塗層が設けられていることが望ましい。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】次に、本発明で用いる感光性シート、そしてその感光性シートを用いる本発明の金属パターンの形成方法について、詳しく説明する。本発明の金属パターンの形成方法に用いられる感光性シートは、プラスチックフィルムの表面に設けられた膨潤性の水性樹脂層に金属もしくは金属化合物の微粒子が分散されてなる無電解めっき用下地層の上に無電解めっき層そしてフォトレジスト層がこの順に形成された構成を有する。この感光性シートの製造に際しては、まず、プラスチックフィルムの上に膨潤性の水性樹脂に金属もしくは金属化合物の微粒子が分散されてなる無電解めっき用下地層からなる無電解めっき層形成用シートを用意する。

【0011】本発明の無電解めっき層形成用シートの構成を図1に模式的に示す。図1において、無電解めっき層形成用シート10は、プラスチックフィルム（支持体として機能する）11、疎水性バインダからなる下塗層12、そして膨潤性の水性樹脂に金属または金属化合物の微粒子が分散されてなる無電解めっき用下地層13からなる。

【0012】上記の無電解めっき層形成用シートで支持体として用いるプラスチックフィルムの形成材料については特に限定はない。例えば、セルロースエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル（例、ポリエチレンテレフタレート、ポリ-1, 4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1, 2-ジフェノキシエタン-4, 4'-ジカルボキシレート、ポリエチレン-1, 6-ナフタネート）、ポリスチレン、ポリオレフィン（例、ポリプロピレン、ポリエチレン）、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルサルホンなどのプラスチック材料を挙げることができる。これらのプラスチック材料は、二種以上混合して用いてもよく、またそれぞれのプラスチック材料からなるフィルムを積層して用いてもよい。上記のプラスチックフィルム支持体材料は、高い寸度安定性を有することが望ましい。すなわち、本発明の無電解めっき層形成用シートのプラスチックフィルム支持体は、熱膨張係数が $1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが望ましく、また湿度寸法変化率が $1 \times 10^{-4}\%$  RH以下（特に $1 \times 10^{-5}\%$  RH以下）であることが望ましい。従って、前記のプラスチック材料のなかで、本発明の無電解めっき層形成用シートの支持体フィルムの材料として用いるのに特に適しているのはポリエチレンテレフタレートであり、なかでも二軸延伸、熱固定されたポリエチレンテレフタレートフィルムが、経済性、寸度安定性、強度、平面性等を考慮すると特に好ましい。また、特開平6-25916号公報に記載されているポリエチレン-2, 6-ナフタレート、特開平6-55615号公報に記載されているシンジオタクチックポリスチレン（SPS）も好ましい支持体材料である。無電解めっき層形成用シートで支持体として用いるプラスチックフィルムの厚さについても特に限定はないが、通常は、 $6 \sim 200 \mu\text{m}$ （特に、 $50 \sim 180 \mu\text{m}$ ）の範囲で適宜決定される。また、このプラスチックフィルムは、透明であっても、不透明であってもよく、また所望により、染料や顔料（例、二酸化チタン）、滑剤（例、シリカ、炭酸カルシウム）などの添加剤、充填剤を含んでもよい。

【0013】本発明の無電解めっき層形成用シートは、プラスチックフィルム（支持体）の上に、膨潤性の水性樹脂層に金属もしくは金属化合物の微粒子が分散されてなる無電解めっき用下地層が形成されていることを主な特徴とするが、その無電解めっき用下地層は、プラスチックフィルムの表面に、接着性樹脂からなる下塗層を介

して設けられていることが好ましい。この下塗層は、主として、プラスチックフィルム支持体の表面に、無電解めっき用下地層を均一、かつ確実に固定させ、そして、その均一な固定状態を長期にわたって維持する機能を有する。上記の下塗層の接着性樹脂としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、イタコン酸、無水マレイン酸、酢酸ビニル、ブタジエン、そしてスチレンなどのモノマーから誘導される単独重合体もしくは共重合体などの疎水性バインダ、そしてそれらを架橋剤（例、2, 4-ジクロロ-6-オキシ-S-トリアジン）で架橋させた材料を挙げることができる。その例としては、ブタジエン/スチレン共重合体ラテックスや塩化ビニリデンラテックスを挙げることができる。用いる重合体の分子量（重量平均分子量）は、5000以上、特に2万以上、200万以下であることが望ましい。また、融点は120℃～250℃にあることが望ましい。

【0014】下塗層の厚みは通常0.01～5.0μmの範囲（好ましくは0.1～1.0μm）から選ばれる。上記の下塗層は、プラスチックフィルム支持体の表面に、バインダ樹脂を溶解塗布、もしくはバインダ樹脂溶液を塗布乾燥するよう一般的な方法で形成することができる。なお、そのバインダ樹脂の塗布の前に、バインダ樹脂と支持体プラスチックフィルム表面との接着性を向上させるために、プラスチックフィルム表面に公知の表面処理（例、コロナ放電処理、グロー放電処理、プラズマ処理、火炎処理、化学処理）を施すことが望ましい。また、上記の下塗層形成後のプラスチックフィルム支持体は、高温で保存した場合でも、その縦横の寸法変化が少ないものであることが好ましい。

【0015】上記の下塗層が付設されたプラスチックフィルム（支持体）の、その下塗層の上には、膨潤性の水性樹脂に金属もしくは金属化合物の微粒子が分散されてなる無電解めっき用下地層が形成される。本発明の無電解めっき層形成用シートにおける無電解めっき用下地層は、表面が親水性で、かつ膨潤性があるため、無電解めっき層形成用シートを無電解めっき液に浸漬した場合に、めっき液が無電解めっき用下地層の内部深くまで浸透してくる。そして、その無電解めっき用下地層の内部に分散している金属もしくは金属化合物の微粒子を核として無電解めっきがなされるため、その下地層の表面に形成される無電解めっき層は、その下地層と強固に接合した状態となる。従って、プラスチックフィルム支持体上に、その後の処理を進めるのに十分な強度を有する無電解めっき層が形成されることになる。

【0016】上記の膨潤性の水性樹脂層に金属もしくは金属化合物の微粒子が分散されてなる無電解めっき用下地層は、例えば、予め膨潤性の水性樹脂、金属塩もしくは金属錯体など、そして還元剤（また、さらに必要により保護コロイド）を含む水溶液を調製し、その水溶液中

の金属塩もしくは金属錯体などの還元反応により金属もしくは金属化合物の微粒子を析出させて金属もしくは金属化合物の微粒子と水性樹脂を含む塗布液とし、これを支持体表面（もしくは支持体上の下塗層表面）に塗布乾燥させる方法により形成させることができる。あるいは、予め膨潤性の水性樹脂、そして金属塩もしくは金属錯体などを含む水溶液を調製し、その水溶液を支持体表面（もしくは支持体上の下塗層表面）に塗布し、次いでその塗布層中に還元剤を浸透させることにより金属塩もしくは金属錯体などを還元させ、金属もしくは金属化合物の微粒子を析出させて金属もしくは金属化合物の微粒子を析出させ、最後に乾燥させる方法により形成することができる。また、最初から金属もしくは金属化合物の微粒子と水性樹脂とを含む塗布液を調製し、これを支持体表面（もしくは支持体上の下塗層表面）に塗布乾燥させる方法によっても無電解めっき用下地層を形成することも可能である。

【0017】用いる金属は、基本的には導電性を持つものであり、その例としては、Au、Pt、Pd、Ag、Cu、Ni、Fe、Ru、Cr、Snなどの金属を挙げることができる。また金属化合物としては、それらの金属の塩、酸化物、硫化物などがある。金属化合物や出発原料の具体例としては、PdS、SnS、Ag<sub>2</sub>S、PdCl<sub>2</sub>、SnCl<sub>2</sub>、AgCl、PdF<sub>2</sub>、AgF<sub>2</sub>、SnF<sub>2</sub>、PdO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Ag<sub>2</sub>O、HAuCl<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>を挙げることができる。また、この例示された金属塩や金属錯体以外にも、他の金属の塩化物、硫化物、フッ化物、臭化物、ヨウ化物、酸化物、各種の錯体などを用いることができる。市販されている製品の例としては、石原産業株式会社製のSN-100A及びSN-100N、三菱マテリアル株式会社製のT1を挙げることができる。

【0018】還元剤の例としては、次亜リン酸ナトリウム、ジメチルアミンボラン、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、ホルムアルデヒド、ヒドラジン、アスコルビン酸などの無機もしくは有機の還元剤を挙げることができる。

【0019】膨潤性の水性樹脂層を形成する樹脂は、一般に水溶性樹脂もしくはポリマーラテックスから選ばれ、その例としては、ゼラチンおよびその誘導体（例、フタル化ゼラチン、マレイン化ゼラチンなどのアシル化ゼラチン、アクリル酸、メタクリル酸もしくはアミドなどでゼラチンにグラフトさせたグラフト化ゼラチン）、ポリビニルアルコールおよびその誘導体、ポリビニルピロリドンおよびその誘導体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸-ジアクリレート共重合体のようなポリマーを挙げることができる。これらのポリマーは単独でも、また組合せて用いることもできる。また、これらのポリマーに、塗膜の粘着性を低減し、ブロッキング性を向上させるためにメチルセルロースなどのセルロース誘導体を併

用することもできる。また、膨潤性を向上させるフェノールやレゾルシン、異物付着防止のためのイオン系ポリマー、アニオンまたはカチオン界面活性剤、特開昭49-3972号公報記載のマレイン酸系共重合体、コロイダルシリカ、食塩などの電解質をなどを添加してもよい。

【0020】無電解めっき用下地層は、架橋されていることが望ましい。すなわち、水溶性架橋剤などの架橋剤を無電解めっき用下地層形成用塗布液に添加し、その塗布液を支持体表面に塗布したのち、加熱して、塗布層を架橋させることによって、その下地層の強度を高めることができる。そのような水溶性架橋剤の例は、特開平3-141347号公報、特開平3-137637号公報に記載されている。具体的な化合物の例としては、下記のことを挙げることができる。水性樹脂がポリビニルアルコールである場合には、ブチルアルデヒドのようなアルデヒド化合物やホウ酸などが利用できる。水性樹脂がアクリル酸誘導体の場合には、アルミニウム、亜鉛等の多価金属イオンやカルボキシル基と反応するN-メチロール尿素、ポリ-N-メチロールアクリルアミドが利用できる。ゼラチンまたはゼラチン誘導体の場合には、米国特許第3325287号明細書、同第3288775号明細書、同3549377号明細書、ベルギー特許第6602226号明細書などに記載されているトリアジン系化合物、米国特許第3291624号明細書、同第3232764号明細書、フランス特許第1543694号明細書、英国特許第1270578号などに記載されているジアルデヒド系化合物、米国特許第3091537号明細書、特公昭49-26580号公報などに記載されているエポキシ系化合物、米国特許第3642486号明細書などに記載されているビニル化合物、そして米国特許第3392024号明細書などに記載されているエチレンイミン系化合物あるいはメチロール系化合物が利用できる。特に好ましい架橋剤は、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシー-S-トリアジン・ナトリウム塩などのジクロロ-S-トリアジン誘導体である。なお、無電解めっき用下地層を、プラスチックフィルム支持体の上に下塗層を介して設ける場合には、架橋剤を、その下塗層に導入することもできる。

【0021】無電解めっき用下地層における水性樹脂と金属もしくは金属化合物の微粒子との重量比率は、通常は0.01~10000、好ましくは0.1~1000（水性樹脂/金属もしくは金属化合物の微粒子）の範囲にあるように調整される。上記の金属もしくは金属化合物の微粒子の大きさは、通常0.0003~10 $\mu$ m（好ましくは0.001~1.0 $\mu$ m）の範囲にはいるものであることが好ましい。なお、上記の無電解めっき用下地層の厚さは通常、0.005~5 $\mu$ m（好ましくは0.01~1 $\mu$ m）である。

【0022】無電解めっき用下地層の上には公知の方法

もしくはそれに準じる方法によって無電解めっき層が形成される。利用できる無電解めっき液に特に制限は無く、市販の各種の処理液を用いることができる。一般的には、銅めっきの場合には、硫酸銅のEDTA浴やロッシェル塩浴などが用いられる。ニッケルめっきの場合には、硫酸ニッケルあるいは塩化ニッケルなどを用いた酸性浴、または30~60℃の液温の低温中性浴、アンモニアアルカリ性浴、苛性アルカリ浴などが用いられる。また、コバルトめっきの場合には、硫酸コバルトあるいは塩化コバルトなどのコバルト塩を用いた中性乃至アルカリ条件のクエン酸浴、酒石酸浴などが用いられる。無電解めっき層の層厚みは、通常0.1~1.0 $\mu$ m（好ましくは、0.2~0.5 $\mu$ m）が選ばれる。この無電解めっき層は、前述のように無電解めっき用下地層の内部にまでアンカー効果によって浸透するため、その下地層から容易に離脱しないように形成される。すなわち、公知の一般的な方法でプラスチックフィルムの表面に無電解めっき（化学めっき）を施す場合には、ブラストのような物理的粗面化処理あるいはクロム混酸を用いるエッチングのような化学的方法を利用して、表面処理を予め行なう必要がある。このような一般的な方法でプラスチックフィルムの表面処理を行なうと、その上に無電解めっき行なった場合、その無電解めっき層は、通常の取り扱いでは問題がないが、その後、本発明の金属パターンの形成方法のようなフォトレジスト層形成、未硬化フォトレジスト層の溶出処理、電解めっき処理、そしてめっき層の基板への転写などの所定の各種処理を行なう場合に、それらの途中でプラスチックフィルムの表面からの剥離が発生しやすいことが問題となる。これに対して、本発明における無電解めっき用下地層の上に形成される無電解めっき層は、そのめっき金属相が無電解めっき層用下地層の内部から生成するようになり、このため、形成される無電解めっき層と無電解めっき下地層とは、前者の脚部が後者の内部に食い込んでアンカリング効果を示すような複合構造を形成しながら一体化する。そして、無電解めっき下地層は、下塗層などの効果により、プラスチックフィルムにしっかりと固着している。従って、本発明の無電解めっき層付きシートにおける無電解めっき層は、そののちの各種処理の間でも、プラスチックフィルムから剥離することなく、転写工程においてプラスチックフィルムを基板から剥き取る時に初めてプラスチックフィルムと分離されるようになる。

【0023】無電解めっき層の上にはフォトレジスト層が形成される。フォトレジストとしては通常はネガ型が用いられる。また、現像廃液の処理の簡便さを考慮するとアルカリ水溶液で現像可能なフォトレジストであることが好ましい。フォトレジスト層は、フォトレジスト溶液をウェブ塗布などの塗布法により無電解めっき層の表面に形成してもよく、またドライフィルム化されたレジストフィルムなどを無電解めっき層の表面にラミネート



法などによって積層してもよい。なお、アディティブ法用として市販されているめっきレジスト、感光性ソルダーレジストなどを用いることもできる。本発明で用いる感光性シートは、上記のようにして調製される感光性レジストが表面に形成された感光性シートをその代表例とするものである。

【0024】次に、本発明の感光性シートを用いる金属パターンの形成方法について、図面を参照しながら説明する。図2及び図3は、本発明の金属パターンの形成方法に従って、基板上に金属パターンを形成させる工程を模式的に示す図である。すなわち、まず、図1に示した本発明の無電解めっき層形成用シート10（プラスチックフィルム支持体11、疎水性バインダからなる下塗層12、そして膨潤性の水性樹脂に金属もしくは金属化合物の微粒子が分散されてなる無電解めっき用下地層13）の上に、上記の方法により無電解めっき層14、そしてフォトレジスト層（感光性レジスト層）15を積層することにより、感光性シート21を製造する（図2の（イ））。

【0025】次いで、図3の（ロ）～（ト）に示すように、この感光性シート21のフォトレジスト層15を、配線パターン状などの形状のフォトマスク22を用いてパターン状に露光させ（ロ）、次いで現像することによって、無電解めっき層14の上にレジストパターン15aを形成させる（ハ）。上記の露光現像により形成されたレジストパターン15aにより、部分的に露出面とされた無電解金属めっき層の露出表面上には、次に公知の方法もしくはそれに準じる方法によって電解めっき層23が形成される（ニ）。本発明で用いる電解めっき液には特に制限はなく、市販の処理液もしくはそれに類似する処理液を用いることができる。具体的には、銅めっきの場合には、ほうふ化銅の低濃度浴や高濃度浴、硫酸銅の電鍍浴、光沢浴、一般浴、そしてピロリン酸銅の光沢浴などを用いることができる。ニッケルめっきの場合には、硫酸ニッケルあるいは塩化ニッケルを用いるトリニッケル浴、光沢浴ワイズベルグ浴などが用いられる。勿論、電解めっきは単独の金属のめっきに限られるものではなく、合金メッキを利用することもできる。本発明の金属パターンの形成方法で形成される電解めっき層は通常10～50 $\mu$ mの範囲の厚さを持つようにされる。ただし、所望により、それよりも厚く、あるいは薄くすることもできる。

【0026】次いで、レジストパターンを除去し、パターン状の電解めっき層のみを残す処理を行なう（ホ）。レジストパターンの除去は、たとえば、下記に記載する方法により容易に行なうことができる。一般的なレジストパターン（硬化レジスト体）はアルカリ水溶液により溶解除去させることができる。アルカリ水溶液としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウムなどのアルカリ性物質の0.5～8重量%濃度の水溶液

が一般的に利用される。アルカリ性物質の濃度が0.5重量%よりも低いと、レジスト除去に時間がかかるか、あるいは十分なレジスト除去が実現しにくい。一方、アルカリ性物質濃度が8重量%を越えると、基体のプラスチックフィルムの裏面の腐食が発生しやすくなり好ましくない。レジスト溶解除去処理は通常は室温以上、80℃以下の温度で実施される。レジスト溶出処理に要する時間は、アルカリ水溶液の濃度、組成、温度などにより変わるが、通常は30秒間～3分間程度で実施する。

【0027】レジスト溶解除去処理の操作は、公知のレジスト剥離（溶解除去）操作を利用することができる。すなわち、処理対象の硬化レジスト形成基板をアルカリ水溶液に浸漬させる方法、その浸漬を行ないながら超音波を照射する方法、そして硬化レジスト形成基板にアルカリ水溶液をスプレーする方法などが利用できる。あるいは、基板搬送装置、溶出液（アルカリ水溶液）スプレー装置、そして溶出液回収装置が組み合わされてなる自動レジスト剥離装置を利用することもできる。溶出液として用いるアルカリ水溶液には消泡剤として特公昭42-11328号公報に記載のカルボン酸アルミニウムなどを添加することもできる。また、溶出液にベンジルアルコールやアニオン性界面活性剤を添加することもできる。

【0028】アニオン性界面活性剤の例としては、炭素数が8～22個の高級アルコール硫酸エステル塩類（例、ラウリルアルコールサルフェートのナトリウム塩、オクチルアルコールサルフェートのナトリウム塩、ラウリルアルコールサルフェートのアンモニウム塩、「Teepol B-81」（シェル化学株式会社商品名）、及び第二ナトリウムアルキルサルフェート）、脂肪族アルコール燐酸エステル類（例、セチルアルコール燐酸エステルのナトリウム塩）、アルキルアールスルホン酸塩類（例、ドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、イソプロピルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、トープチルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、ジトープチルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、及びm-ニトロベンゼンスルホン酸のナトリウム塩）、アルキルアミドのスルホン酸塩類（例、 $C_{17}H_{33}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$ ）、二塩基性脂肪酸エステルのスルホン酸塩類（例、ナトリウムスルホコハク酸ジオクチルエステル、ナトリウムスルホコハク酸ジヘキシルエステル及びポリオキシアルキレンナフチルエーテル硫酸エステル）。特に、トープチルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩を主成分とする「ベレックスNBL」（花王アトラス株式会社製商品名）、イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩である「Aerosol OS」（アメリカンシアナミド社製商品名）、および「ニューコールB4SN」（日本乳化剤株式会社製商品名）は、ベンジルアルコールとの組み合わせにおいて、少量で有効に作用するので好適である。な



お、アニオン性界面活性剤はアルカリ水溶液中に0.1～5重量%の量で含有させることが望ましく、またベンジルアルコールは1～5重量%で含有させることが好ましい。

【0029】アルカリ性水溶液には有機溶剤を含ませることもできる。すなわち、例えば、米国特許第4202703号明細書には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド溶液と低級アルコール中の湿潤剤によるネガ型フォトレジストの剥離及び引き続くトリクロロメタン中への浸漬が、特開昭57-163236号公報には、アルカリ金属水酸化物/ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル/水からなる剥離液が、特開昭57-165834号には、水に可溶なアミン類とアルカリ性水溶液との組合せが、そして特開昭62-50832号公報には有機第四アンモニウム塩基水溶液が記載されており、これらの方法および剥離液は、本発明におけるレジストパターンの溶解除去に利用することができる。

【0030】レジストパターンの溶解除去は、アルカリ水溶液以外にも、メチルエチルケトン、アセトン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、メチレンクロリド、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどの有機溶剤を用いることによっても可能である。しかし、レジストパターンの溶解除去操作の作業性を考慮すると、アルカリ水溶液を中心とする剥離液の使用が有利である。

【0031】次に、上記の方法で形成し、残留させた電解めっき層を基板24の上に転写する(へ)。基板としては、公知のもの、もしくはそれに準じるものが利用される。その例としては、ポリイミドフィルムなどのプラスチックフィルム基板、ガラスエポキシ基板などの複合材料基板を挙げることができる。なお、基板は、必ずしもフィルムもしくはシート状である必要はない。電解めっき層との基板への転写は、通常、基板の表面に接着剤層25を設けた上で、その接着剤層の表面に電解めっき層が接するようにして積層し、加熱加圧して接着する方

#### 〔下塗層組成〕

ブタジエン/スチレン共重合体ラテックス(固形分43%、 ブタジエン/スチレン重量比=32/68)	13 mL
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンの ナトリウム塩(架橋剤)の1.6%水溶液	9 mL
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム1%水溶液	1.6 mL
蒸留水	78 mL

2) 上記のポリエチレンテレフタレートフィルム上の下塗層の表面にコロナ放電処理を施したのち、その処理表面に下記のようにして調製した塗布液を塗布量が約9 mL/m<sup>2</sup>となるようにワイヤーバーを利用して塗布し、150℃で2分間乾燥して、無電解めっき下地層を形成した。

【0036】〔無電解めっき下地層形成用塗布液の調製〕塩化パラジウム0.1 gを、5 N塩酸0.5 gと純

法が利用される。この場合の接着剤としては、ユリア樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などの材料からなるもので、ホットメルト接着剤あるいは熱硬化型接着剤が用いられる。また、光硬化型ソルダーレジストとして市販されているものも利用することができる。接着剤は、ドライフィルム化された接着剤シートであってもよい。

【0032】そして、上記の転写が終了後に、感光性シート of プラスチックフィルムを積層体から手を用いて、あるいは機械的に、剥がし取る(ト)ことによって、目的の金属パターンが得られる。なお、所望により、得られた金属パターンの間隙に樹脂を充填させてもよい。さらに、基板上に形成された金属パターンの表面の平滑性もしくは光沢性を更に向上させるためには、その表面をソフトエッチング処理することもできる。このソフトエッチング処理は、公知の方法であり、たとえば、酸化剤である過硫酸アンモニウムあるいは過硫酸ナトリウムの5～10%程度の水溶液で、目的の金属表面を数十秒～数分処理することによって実施することができる。

【0033】上記のようにして得られた表面に金属パターンを有する基板は、そのまま単独で用いることもできるが、所望により、二枚以上積層して多層化することもできる。その多層化は、例えば、公知のプレブリグなどを用いることによって容易に実施することができる。

#### 【0034】

##### 【実施例】

##### 〔実施例1〕

##### (1) 無電解めっき層形成用シート of 作成

1) ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(厚さ100 μm)の表面にコロナ放電処理を施し、その処理表面に下記組成からなる塗布液を、塗布量が約6 mL/m<sup>2</sup>となるようにワイヤーバーを利用して塗布し、170℃で1分間乾燥して、下塗層を形成した。

#### 【0035】

水11.3 gとの混合物に完全に溶解させてA液を作成する。次に、ポリビニルピロリドン(K90、東京化成工業株式会社製、保護コロイド)0.15 gを1 Nの水酸化ナトリウム水溶液5 gと純水8.75 gとの混合物に溶解してB液を作成する。次いで、ホルマリン0.1 gを純水12.5 gに溶解させたC液を作成する。上記のB液をスターラーを用いて攪拌(150 rpm)しながら、これにA液とC液とを同時にゆっくりと添加す

る。添加に伴い水溶液の色が変化し、黒褐色透明なパラジウムコロイド水溶液が得られる。次に、上記パラジウムコロイド水溶液を攪拌しつつ、これに、ゼラチン（新田ゼラチン株式会社製681）0.5gを純水12.5gに加熱溶解させた水溶液と2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩の2%水溶液0.164gを添加する。

【0037】(2) 無電解めっき層付きシートの作成  
上記(1)で作成した無電解めっき層形成用シートを20cm×20cmの正方形に切断して試験片を調製した。この試験片を界面活性剤水溶液（メルテックス社製：メルテックスエンプレートPC-236：pH約1）に5分間浸漬し、次いで1分間水洗して、無電解めっき層形成層を膨潤させた。次に、試験片を市販の無電解銅めっき液（メルテックス社製：メルプレートCU-390）に浸漬し、約20℃で20分間無電解めっき操作を行なった。試験片の上に析出した銅層（銅めっき層）の層厚は約0.3~0.4μmでほぼ均一であった。このめっき操作において、めっき層形成用下地層からの金属微粒子の脱落は観察されなかった。この析出した銅層（銅めっき層）の表面に接着テープを貼り付けたのち、そのテープを剥ぎ取る試験を行なったが、銅層の剥離は発生しなかった。また、この銅めっき層の表面抵抗を低抵抗表面抵抗計（三菱油化株式会社製のMCP-TESTER LORESTA）を用いて測定したところ約0.4~0.6Ω/sqの値が得られた。なお、銅めっき層は、表面側から見ると、強い赤銅色が観察され、一方、裏面側（PETフィルム側）から見ると、同じく赤銅色が観察されるが、その金属光沢は表面側より弱く、また金属光沢がまばらな状態となっていることが確認された。すなわち、上記の銅めっき層と無電解めっき用下地層とは、一体化されており、無電解めっき層部分の金属相が無電解めっき用下地層部分にまで無電解めっき層部分よりも疎な状態で侵入した構造をとっていることが確認された。

#### 【0038】(3) 感光性シートの作成

無電解めっき層付きシートの無電解銅めっき層の上に、アルカリ現像型のフォトレジストフィルム（富士写真フィルム株式会社製A640）を2kg/cm、105℃、1.0m/分の条件で貼り付けて感光性シートを作成した。

#### (4) 配線ネガパターンの形成

感光性シートのフォトレジストフィルムの表面に配線パターンのマスクを用いて、パターン状の露光を施し、アルカリ現像液で現像処理し、配線パターン状に無電解銅めっき層を露出させ、レジストの配線ネガパターンを形成した。

#### (5) 電解めっき処理

上記の(4)で処理したシートを電解めっき液（リーコナル社製の光沢剤カパーグリーンPを5mL/Lの濃

度で添加した硫酸銅浴）に浸漬し、約20℃の温度で、1.2A/dm<sup>2</sup>の条件で電流を20分間流して、上記(4)で露出させた無電解銅めっき層の表面に電解銅めっき層を形成させた。

#### (6) レジストパターンの除去

次いで電解銅メッキ層とレジストパターン（配線ネガパターン）とのが形成されたシートを3重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液（40℃）に140秒間浸漬することによって、レジストパターンを溶解除去した。

#### 【0039】(7) 金属パターンの基板への転写

別に用意したガラスエポキシ基板の上にソルダーレジストフィルム（デュボン社製：バクレル8030）を重ね合せ、2kg/cm、105℃、1.0m/分の条件で貼り付けた。上記のガラスエポキシ基板上のソルダーレジストフィルムの上に、前記(5)で得た無電解めっき層を有するシートを、その無電解めっき層がレジストフィルム表面に接触するように重ね合せ、4kg/cm、120℃、0.5m/分の条件でラミネートし、積層一体化させた。次いで、その積層物からPETフィルムを剥がし取ったところ、配線パターン状の銅めっき層が、ガラスエポキシ基板上のソルダーレジストフィルムの上に転写されており、その解像力は約50μmであった。続いて、転写された銅めっき層の表面を、過硫酸アンモンの12%水溶液を用い30℃で、2分間処理した（ソフトエッチング）ところ、銅の光沢面が現われて、優れた配線基板が得られた。

【0040】[実施例2] ポリエチレンテレフタレートフィルムの上に下塗層を設けることなく、直接膨潤性を有する親水性樹脂層を形成（ただし、親水性樹脂層形成用塗布液に2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンのナトリウム塩（架橋剤）の1.6%水溶液を5mL添加した）した以外は実施例1と同様にして無電解めっき層形成用シートを作成した。上記の無電解めっき層形成用シートを用い、実施例1と同様にして、無電解めっき層の形成、レジストフィルムの積層、配線ネガパターンの形成、電解めっき操作、そして転写操作を行なって、最後にソフトエッチング操作を行なったところ、表面に光沢面を有する配線パターン状の銅めっき層（解像力：約50μm）を表面に有するガラスエポキシ基板（配線基板）が得られた。

【0041】[実施例3] 実施例1に記載の方法に従って無電解めっき層形成用シートを作成し、次いで無電解めっき層形成用シートを20cm×20cmの正方形に切断して試験片を調製した。この試験片を界面活性剤水溶液（前記のメルテックスエンプレートPC-236：pH約1）に5分間浸漬し、次いで1分間水洗して、無電解めっき層形成層を膨潤させた。次に、試験片を下記組成の無電解ニッケルめっき液に浸漬し、約40℃で20分間無電解めっき操作を行なった。試験片の上に析出したニッケル層（ニッケルめっき層）の層厚は約0.3

$\mu\text{m}$ でほぼ均一であった。このめっき操作において、めっき層形成下地層からの金属微粒子の脱落は観察されなかった。

【0042】〔無電解ニッケルめっき浴組成〕

硫酸ニッケル	20 g
クエン酸ナトリウム	12 g
次亜リン酸ナトリウム	10 g
酢酸ナトリウム	7 g
塩化アンモニウム	2.5 g
蒸留水	450 g

上記のニッケルめっき層の上に、実施例1と同様にして、レジストフィルムの積層、配線ネガパターン形成を行なった。そして、更に、実施例1と同様にして、電解銅めっき操作とガラスエポキシ基板への転写操作を行なった。そして、最後にソフトエッチング操作を行なったところ、表面に光沢面を有する配線パターン状の銅めっき層（解像力：約 $50\mu\text{m}$ ）を表面に有するガラスエポキシ基板（配線基板）が得られた。

【0043】〔実施例4〕実施例1で得られた配線基板の銅光沢面を、亜塩素酸ナトリウム $30\text{g/L}$ 、水酸化ナトリウム $10\text{g/L}$ 、オルソリン酸ナトリウム $10\text{g/L}$ からなるレッドオキサイド処理液で $95^\circ\text{C}$ 、5分間処理し、銅光沢面を粗面化処理した。上記のようにして表面粗面化処理した配線基板二枚を、銅表面を向い合せて、プレプリグを間にはさんで貼り合せ、 $30\text{kg/cm}$ のプレス条件下で、 $170^\circ\text{C}$ 、1時間の加圧加熱処理（コールドプレス）を行なって積層配線基板を製造した。この積層配線基板の断面を観察したところ、ボイドの発生などの欠陥が見られず、良好な積層状態にあることが確認された。

【0044】

【発明の効果】本発明の感光性シートにおける無電解め

っき層は、その下の膨潤性を有する親水性樹脂層によってプラスチックフィルム支持体に適度な強度（電解めっきなどの操作では剥離することなく、一方、転写後のプラスチックフィルム支持体の剥ぎ取りを円滑に実現する）を有する。従って、この本発明の感光性シートを用いて転写法を利用する金属パターンの形成方法を実施した場合に、作業性や経済性に優れ、かつ表面の平滑性の高い金属パターンを形成することができる。従って、本発明の金属パターンの形成方法は、高精細なプリント配線基板の製造に特に有利に利用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の金属パターンの形成方法で用いる無電解めっき層形成用シートの構成の例を示す模式図である。

【図2】本発明の金属パターンの形成に使用する感光性シートを、模式的に示す図である。

【図3】本発明の金属パターンの形成方法の各工程を模式的に示す図である。

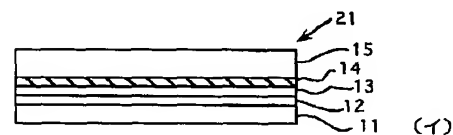
【符号の説明】

- 10 無電解めっき層形成用シート
- 11 プラスチックフィルム
- 12 下塗層
- 13 無電解めっき下地層
- 14 無電解めっき層
- 15 フォトレジスト層
- 15a レジストパターン
- 21 感光性シート
- 22 フォトマスク
- 23 電解めっき層
- 24 基板
- 25 接着剤層

【図1】

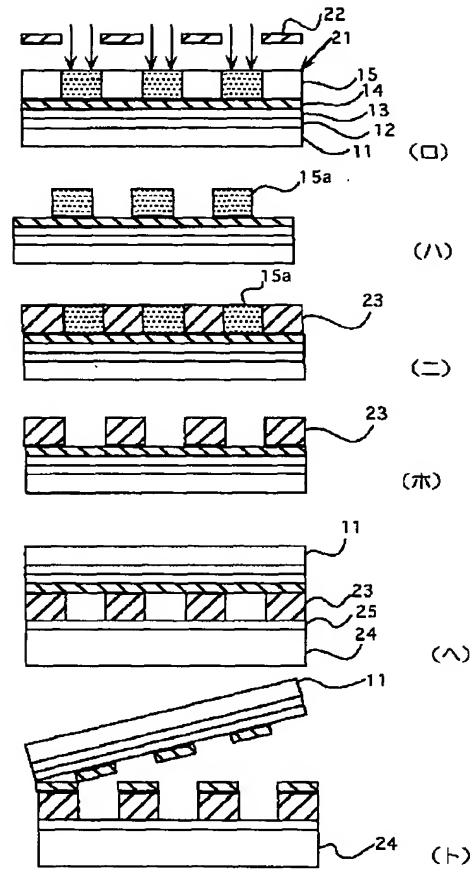


【図2】



(イ)

【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 尾田 年弘  
静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(72)発明者 小林 靖典  
静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フィルム株式会社内